

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-121032

(43)Date of publication of application : 30.04.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/02

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/66

(21)Application number : 09-278627

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 13.10.1997

(72)Inventor : MORI SHOICHIRO
SATO TOMOHIRO
KOTADO MINORU
MARK DESCHAMP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in low temperature characteristics, long period stability, and recycle characteristics, and having high energy density.

SOLUTION: This secondary battery is provided with a negative electrode containing graphite as at least one constituting component thereof as negative electrode material capable of storing and discharging lithium, a positive electrode, a negative electrode collector, a positive electrode collector, nonaqueous electrolyte comprising solute and an organic solvent, and a separator. The mixed solvent containing ethylene sulfite and vinylene carbonate is used as the organic solvent. The material of the contact portions of the positive electrode collector and a positive electrode side outer can with the nonaqueous electrolyte is valve metal or its alloy.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-121032

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A
2/02		2/02	J
4/02		4/02	C
			D
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-278627	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)10月13日	(72) 発明者	森 彰一郎 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(72) 発明者	佐藤 智洋 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(72) 発明者	古田土 裕 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 低温特性、長期安定性、リサイクル特性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムの吸蔵・放出が可能な負極材として少なくともその一構成成分として黒鉛を含む負極及び正極と、負極集電体と正極集電体と、溶質及び有機系溶媒とからなる非水系電解液と、セパレータとを備えた非水系電解液二次電池において、前記有機系溶媒としてエチレンサルファイトとビニレンカーボネートを含む混合溶媒を使用した非水系電解液二次電池。かつ、正極集電体及び正極側外付の非水系電解液との接液部分の材質が非金属またはその合金であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と、負極集電体と正極集電体と、溶質及び有機系溶媒とからなる非水系電解液と、セパレータ及び外缶とを備えた非水系電解液二次電池において、前記有機系溶媒がエチレンサルファイトとビニレンカーボネートを含むことを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項2】 正極集電体および正極側外缶の電解液との接液部分の材質が非金属またはその合金であることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項3】 非金属およびその合金が、アルミニウムおよびアルミニウム合金であることを特徴とする請求項2に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項4】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極が、炭素質材料または金属酸化物材料からなることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項5】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極が、リチウム金属またはリチウム合金からなることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項6】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極が、X線回折における格子面(002面)のd値が0.335~0.34nmの炭素材料からなることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項7】 リチウムを吸蔵・放出可能な正極が、リチウム遷移金属複合酸化物材料からなることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項8】 溶質が、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 から選ばれる無機リチウム塩または LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ から選ばれる有機リチウム塩であることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項9】 有機系溶媒中のビニレンカーボネートの含有量は0.01vol%~10vol%であり、エチレンサルファイトの含有量は0.05vol%~99.99vol%であることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項10】 非水系電解液中の溶質濃度が、0.5~2.0mol/リットルであることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低温特性、長期安定性、サイクル特性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池が注目されている。また、リチウム二次電池の適用分野の拡

大に伴い電池特性の改善も要望されている。このようなリチウム二次電池の電解液の溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン等のカーボネート類またはエステル類の非水系有機溶媒が用いられてきた。

【0003】 なかでもプロピレンカーボネートは高誘電率溶媒であり、リチウム塩系溶質(電解質)をよく溶かし、低温下においても高い電気伝導率を示すことから電解液の主溶媒として優れた性能を持つものである。しかしながら、負極材料に結晶性の高い黒鉛または黒鉛化炭素を用いた場合、前記のプロピレンカーボネートを多く含む電解液を用いると、プロピレンカーボネートが炭素材料表面で分解し、ガス発生等の問題が起きたりすることがあるため、代わりにエチレンカーボネートが用いられている。エチレンカーボネートはプロピレンカーボネートに比べ、凝固点が36.4℃と高いため単独で用いられることはなく、低粘度溶媒と混合して用いられる。

【0004】 低粘度溶媒として用いられている溶媒としては、種々の溶媒が検討されているが、低粘度溶媒は一般的に沸点も低い場合が多いため、大量に添加すると安全性の面で問題があり、少量しか添加しないと低温での電気伝導率及び粘度の面で問題がある。このような状況下、リチウム二次電池用電解液にはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒などが用いられている。しかし、これらの電解液を用いた電池でも低温特性等の面で問題があった。

【0005】 上記のような、問題点を改善するため、サルファイト化合物を溶媒として用いることが提案されている(例えば、特開平6-302336号、特開平7-122295号、特開平8-96851号、特開平9-120837号など)。これらによれば、サルファイト化合物を用いた電解液は、電気伝導率が高く、低粘度であるため、電池の低温特性等が良好であると報告されている。しかし、サルファイト化合物を電解液の溶媒として用いた場合に充放電効率、とくに初期充放電効率については十分とは言えなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は低温特性が優れているエチレンサルファイトを電解液の混合溶媒の成分として用いる場合に、電極表面で生成するエチレンサルファイト由来の被膜をさらに安定なものとし、低温特性、長期安定性、サイクル特性の優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と、負極集電体と正極集電体と、溶質及び有機系溶媒とからなる非水系電解液と、セパレータ及び外缶とを備えた非水系電解液二次電池において、前記有機系溶媒がエチレンサルファイトとビニレンカーボネートを含むことを特徴とする非

水系電解液二次電池を提供するものである。

【0008】

【作用】エチレンサルファイトとビニレンカーボネートを含む電解液を用いることによって、負極上に安定な複合皮膜が生成するものと考えられ、負極上での電解液の分解を最小限に抑えらる。また、弁金属は表面が酸化被膜で覆われているため正極集電体や正極側外缶の電解液との接液部分でのエチレンサルファイトの酸化分解反応を防止することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の非水系電解液二次電池はリチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と、負極集電体と正極集電体と、溶質及び有機系溶媒とからなる非水系電解液と、セパレータ及び外缶とを備えた非水系電解液二次電池において、前記有機系溶媒としてエチレンサルファイトとビニレンカーボネートを含むことを特徴とする。

【0010】非水系電解液：非水系電解液は、溶質と、エチレンサルファイト、ビニレンカーボネート混合溶媒を含有する。非水系電解液の混合溶媒中のビニレンカーボネート含量は、0.01～10vol%であり、エチレンサルファイト含量は0.05～99.99vol%、好ましくは0.05～50vol%の範囲で用いられる。

【0011】上記混合溶媒には前記ビニレンカーボネートおよびエチレンサルファイト以外の第三の溶媒成分として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル類、スルフォラン、ジエチルスルホン等の含硫黄有機溶媒等を混合して使用可能である。これらの溶媒は二種類以上混合して用いても良い。

【0012】溶質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 から選ばれる無機リチウム塩または LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の含フッ素有機リチウム塩を用いることができる。これらの溶質は二種類以上混合して用いても良い。電解液中の溶質のリチウム塩のモル濃度は、0.5～2.0モル/リットルであることが望ましい。0.5モル/リットル以下もしくは2.0モル/リットル以上では、電解液の電気伝導率が低く、電池の性能が低下するため好ましくない。

【0013】負極：電池を構成する負極材料としては、

様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料、酸化錫、酸化珪素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料、リチウム金属、種々のリチウム合金を用いることができる。これらの負極材料は二種類以上混合して用いても良い。黒鉛系の炭素質材料を負極材料として用いる場合は、好適には種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛及び天然黒鉛或いはこれらの黒鉛に種々の表面処理を施した材料が主として使用されるが、これらの黒鉛材料はX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が0.335～0.34nm、より好ましくは0.335～0.337nmであるものが好ましい。負極の形状は、必要に応じて結着剤および導電剤とともに混合した後、集電体に塗布したシート電極およびプレス成形を施したベレット電極が使用可能である。

【0014】負極集電体：負極集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中でも薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

セパレータ：電池を構成するセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シートまたは不織布が使用可能である。

【0015】正極：電池を構成する正極材料としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料などのリチウムを吸蔵・放出可能な材料が使用可能である。正極の形状は、必要に応じて結着剤および導電剤とともに混合した後、集電体に塗布したシート電極およびプレス成形を施したベレット電極が使用可能である。

正極集電体：正極集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の弁金属またはその合金を用いることで、エチレンサルファイトの酸化分解反応を阻止し、サイクル特性を向上できるので好ましい。これらの弁金属の中で、特にアルミニウムまたはその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。

【0016】外缶：電池の外缶材質は、ステンレスが好適に用いられるが、正極と電気的に接続され、かつ、電解液に接する部分はアルミニウム等の弁金属であることが前記理由より好ましく、弁金属で保護する方法としては、メッキや箔で保護する手法が挙げられる。また、外缶材質としてアルミニウムやアルミニウム合金を用いてもよい。なおここで言う外缶とは電池内部に収納されているリード線や電池内部の内圧が上昇したときに作動する安全弁等も含まれる。

【0017】電池：電池の形状は、シート電極およびセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ベレット電極およびセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ベレット電極およびセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。図

1にコインタイプの非水系電解液電池の断面図を示す。図中、1は正極、2は負極、3は正極缶、4は封口板、5はセパレータ、6はアルミニウム箔、7はガスケット、8は正極集電体、9は負極集電体である。非水系電解液は、一般にセパレータに含浸される

【0018】

【実施例】以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1～3および比較例1～3) 正極活物質として LiCoO_2 (85重量部) にカーボンブラック (6重量部)、ポリフッ化ビニリデン (9重量部) を加え混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散し、スラリー状としたものを正極集電体である厚さ 2.0mm のアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、所定の形状に打ち抜いて正極とした。

【0019】負極活物質として、X線回折における格子面 (002面) の d 値が 0.336nm である人造黒鉛粉末KS-44 (ティムカル社製、商品名) (94重量部) にポリフッ化ビニリデン (6重量部) を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させスラリー状としたものを負極集電体である厚さ 1.8mm の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、所定の形状に打ち抜いて負極とした。

【0020】電解液については、乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥を行った六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を溶質として用い、エチレンサルファイト (ES) とビニレンカーボネート (VC) とエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジエチルカーボネート (DEC) を表-1に示す組成で混合した溶液に LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解して調製した。

【0021】これらの正極、負極、電解液を用いて、図1に示すようなコイン型非水系電解液電池を、乾燥アルゴン雰囲気下で作成した。以下、図1に基づき説明すると、正極1と負極2とを、それぞれステンレス製の正極缶3と封口板4に収容し、各電解液を含浸させたポリプロピレンの微孔性フィルムからなるセパレータ5を介して積層するが、このとき正極側の接液部分の材質を非金属とするために、前もって正極缶3の内側をアルミ箔6で覆って使用した。続いて、正極缶3と封口板4とをガスケット7を介してかしめ密封して、コイン型電池を作成した。

【0022】これらの電池を 25°C において、 0.5mA の定電流で充電終止電圧 4.2V 、放電終止電圧 2.5V で充放電試験を行った。これらの電池の1サイクル目および10サイクル目の充放電効率を表-1に示す。ここで充放電効率 (%) = (放電容量) / (充電容量) である。

【0023】
【表1】

	溶 媒 組 成 (vol %)	初期効率 (%)	10サイクル目効率 (%)
実施例1	ES:EC:VC=49:49:2	82.54	99.52
実施例2	ES:PC:VC=4.9:93.1:2	66.96	99.47
実施例3	ES:PC:DEC:VC=9.8:44.1:44.1:2	84.67	99.66
比較例1	ES:EC=50:50	76.66	99.27
比較例2	ES:PC=5:95	57.91	97.88
比較例3	ES:PC:DEC=10:45:45	67.41	95.75

注) ES:エチレンサルファイト
EC:エチレンカーボネート
PC:プロピレンカーボネート
VC:ビニレンカーボネート

【0024】表-1よりエチレンサルファイトを含有する電解液にビニレンカーボネートを併用することによって、充放電効率、特に初期充放電効率の向上が達成できる。これはエチレンサルファイトとビニレンカーボネートを含む電解液を用いることによって、負極上にかなり安定な複合皮膜生成し、負極上での電解液の分解を最小限に抑えるためであると考えられる。

【0025】

【発明の効果】非水系電解液二次電池の電解液の有機系溶媒としてエチレンサルファイトとビニレンカーボネートを選択し、正極集電体及び正極側外缶の電解液との接液部分の材質に非金属またはその合金を選択することによって、負極上での電解液の分解を最小に抑え、高い容量が得られると共に、サイクル特性、低温特性が優れた電池を作成することができ、非水系電解液二次電池の小型化、高性能化に寄与することができる。

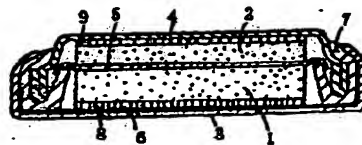
【図面の簡単な説明】

【図1】コイン型電池の構造を示した断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 正極缶
- 4 封口板
- 5 セパレータ
- 6 アルミニウム箔
- 7 ガスケット
- 8 正極集電体
- 9 負極集電体

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
H01M 4/66

識別記号

FI
H01M 4/66

A

(72)発明者 マーク デシャンブ
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)